

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja, SZTE Kémia Doktori Iskola, SZTE
Gyógyszertudományok Doktori Iskola
közös rendezvénye

XXXIII.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK
- Fókuszban a kémia és a gyógyszer -

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2010. október 25-27.

Szerkesztették:

Janáky Csaba

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Németh Zoltán

SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

ISBN

ALKÁLIFÖLDFÉMET ÉS VASAT TARTALMAZÓ RÉTEGES KETTŐS HIDROXIDOK ELŐÁLLÍTÁSÁNAK OPTIMALIZÁLÁSA

Sipiczki Mónika¹, Srankó Dávid¹, Sipos Pál¹, Pálinkó István²

¹SZTE Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

²SZTE Szerves Kémia Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 8.

Bevezetés

19. századi felfedezésük óta sokféle réteges kettős hidroxidot (a szokásos rövidítés az LDH, amely az angol "layered double hydroxide" megnevezésből származik) állítottak elő. Az anyagok a brucithoz $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ hasonló szerkezetűek, valójában ebből az anyagból származtathatók úgy, hogy a Mg^{2+} -ionok egy részét oktaéderez koordinációjú háromértékű ionokra cserélték. Ennek következtében a rétegek pozitív töltésűekké lettek, amely töltést a rétegek közt helyet foglaló anionok kompenzálták. A kétértékű fém leggyakrabban kalcium, magnézium, vagy vas, a háromértékű lehet vas, vagy alumínium, de ezeken kívül is nagyszámú, változatos összetételű réteges kettős hidroxidokat írtak már le az irodalomban. A rétegek közötti távolság általában 6–14 Å, amely nagyobb, többnyire szerves anionokkal ennek többszörösére növelhető. A réteges kettős hidroxidok egyik figyelemre méltó tulajdonsága az úgynevezett emlékező képesség (*memory effect*), ami azt jelenti, hogy ha teljesen kiszárítjuk ezeket az anyagokat, akkor a réteges szerkezet összeomlik, de nedvesség hatására visszaáll a (közel) eredeti réteges szerkezet [1]. Réteges kettős hidroxidok felhasználása sokrétű, alkalmazhatók biológiailag-élettanilag hatásos anyagok hordozóiként, lehetnek katalizátorok vagy katalitikus hatású anyagok hordozói, alkalmazhatók szerves szintézisekben, stb.

Réteges kettős hidroxidokat háromféleképpen szoktak előállítani: (i) együttes lecsapással, (ii) közvetlen ioncserével és (iii) a dehidratációs-rehidratációs eljárással. A legelterjedtebb az együttes lecsapás módszere, melynek során a két- és háromértékű fémionok sóinak meghatározott összetételű oldatát lúg hozzáadásával együttesen kicsapják. Az együttes lecsapáshoz szükséges pH alumínium alapú réteges kettős hidroxidoknál általában 9, vas alapú réteges kettős hidroxidoknál ennél magasabb, akár 13 is lehet.

Munkánk során egy, az irodalomban már leírt szintézismódszer [2] optimalizálását végeztük el. Ca(II)Fe(III) - és Mg(II)Fe(III) -réteges kettős hidroxidok készítése során. A fő cél az volt, hogy egy egyszerű és megbízható módszert kapjunk mind levegőn mind vízben stabilis, így gyakorlati alkalmazásokkal kecsegtető, melléktermékeket legfőljebb elhanyagolható mennyiségben tartalmazó LDH előállítására. A vastartalmú réteges kettős hidroxidoknak, várakozásaink szerint jónéhány előnye van az alumíniumtartalmúakkal szemben, pl. redoxi reakciók katalízisében felhasználhatóak vegyértékváltó tulajdonsága miatt; az alumíniummal szemben a vas nem amfoter, így erősen lúgos közegben is stabilis, stb.

Kísérleti rész

Első lépésként megpróbáltuk reprodukálni a Seida és munkatársai által leírt szintézismódszert [2]. Ennek során kalcium-klorid és vas(III)-klorid 3:1 arányú, pH = 2-es kémhatású oldatához adagoltunk 10 m/m %-os NaOH-oldatot, amíg csapadékleválás nem történt. Így a megfelelő sók vizes oldatát lúgoldat segítségével együttesen hidroxiddá alakítottuk, amely az adott körülmények között részben vagy egészben réteges kettős hidroxid formájában az oldatból kivált.

A továbbiakban megvizsgáltuk, hogyan befolyásolja a réteges kettős hidroxidok képződését, ha változtatjuk a lúg koncentrációját. Az együttes lecsapás elindításához az esetleges karbonát szennyezéstől megtisztított 3 M-os NaOH-oldatot állítottunk elő [3]. A következő szintézissorozatoknál a hozzáadott lúg mennyiségét úgy változtattuk, hogy a keletkező csapadék felett az anyalúg pH-ja 13 legyen (*A módszer*) – ez a Seida és munkatársai által alkalmazott szintézismódszer [2]. Ezt követően növeltük a hozzáadott NaOH mennyiségét, úgy hogy a megmaradó lúgkoncentráció rendre 1,875 M, 2,55 M és 3,52 M volt (*B, C és D módszer, ez utóbbi 5 M-os lúgoldat felhasználásával történt*). Mivel a szintézisek szabad levegőn történtek, a NaOH-oldat karbonátmentesítése ellenére a rétegek közötti ion valószínűleg a levegő CO₂ tartalmából származó karbonátió. Ez a későbbi céloknak (szerves vegyületek interkalálása) nem felelt meg, ezért a szintézisek egy részét N₂-atmoszféra alatt is végrehajtottuk.

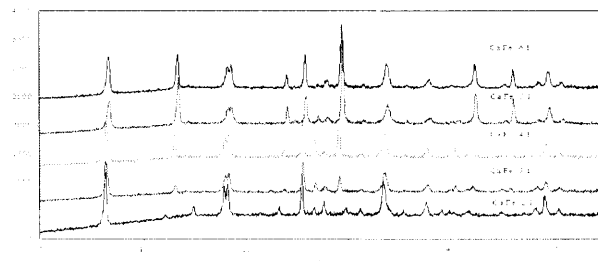
A mintákat szűrővel távolítottuk el az anyalúgból, majd rövid desztillált vizes mosást követően ekszátorban szárítottuk foszfor-pentoxid fölött. A keletkezett termékek kristályszerkezetét röntgendiffrakciós vizsgálattal jellemeztük. A szomszédos rétegek közötti távolságot a (003) reflexiókhoz tartozó 2 θ szögekből, a Bragg-egyenlet felhasználásával számoltuk ki. Az anyagok termikus sajátságait termogravimetriás (TG) mérésekkel határoztuk meg, és megadtuk a TG görbék első deriváltjait is (DTG).

A legjobban sikerült termékek topológiáját egy Hitachi S-4700 mikroszkóp segítségével tanulmányoztuk, többféle nagyítást alkalmazva. A mikroszkóphoz csatolt Röntec QX2 energiadisperzív mikroanalitikai rendszer segítségével meghatároztuk a kapott anyagok elemösszetételét, és felvettük az elemtérképeket is. Az IR spektroszkópia segítségével az LDH-k szerkezetére következtethetünk, elsősorban a hidroxidsoportokra vonatkozólag, de a karbonát esetleges jelenléte is egyértelműen kimutatható.

Eredmények és értékelésük

Megfigyeléseink szerint az irodalomban leírt módszer alkalmas MgFe és CaFe kettős hidroxidok előállítására. Nagyszámú kettős hidroxidot készítettünk széles tartományban változtatott szintézisparaméterek mellett. A szintézisek az esetek túlnyomó többségében sikerrel jártak. A röntgen diffraktogramokon a kettős hidroxidok réteges szerkezete jól megfigyelhető, ugyanis mindkét LDH család esetén jól azonosíthatók a (003), (006) és a (009) reflexiók. A Ca(II)Fe(III)- sorozatból a legsikeresebb szintézismódszerrel készített termékek röntgen diffraktogramjai az 1. ábrán láthatóak.

1. ábra Az *A módszer* szerint, N₂ atmoszféra alkalmazásával készített Ca(II)Fe(III)-LDH sorozat diffraktogramjai



A kapott anyagok rétegei közötti távolságának meghatározásához (ebbe beleértjük egy Ca(II)Fe(III), illetve Mg(II)Fe(III) réteg vastagságát és a rétegek közötti tér magasságát) a legalacsonyabb 2θ értéknél megjelenő (003) reflexiót használják. Az ebből számolható d_0 értékeket az 1/a és 1/b táblázatok mutatják a különféle szintézismódszerek esetén.

1/a táblázat A Ca(II)Fe(III)-LDH-k elsődleges rétegtávolságai (Å) a különféle szintézis-módszerek esetén (*-gal jelöltük a nem LDH-ktől származó bázislaptávolságokat)

	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
<i>A módszer</i>	7,89	7,78	7,63	7,59	7,69
<i>módosított A módszer</i>	7,82	7,74	7,75	7,54	7,61
<i>B módszer</i>	7,78	7,79	7,65	7,67	7,66
<i>C módszer</i>	7,73	7,75	7,75	7,73	7,77
<i>D módszer</i>	4,89*	4,89*	4,90*	4,91*	4,81*

1/b táblázat A Mg(II)Fe(III)-LDH-k elsődleges rétegtávolságai (Å) a különféle szintézis-módszerek esetén (*-gal jelöltük a nem LDH-ktől származó bázislaptávolságokat)

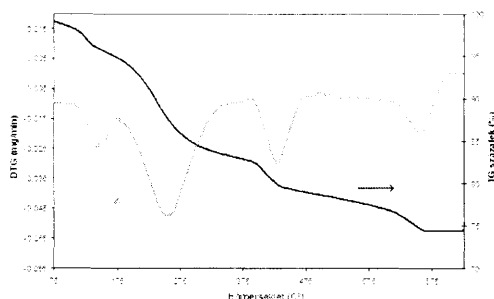
	2:1	3:1	4:1	5:1	6:1
<i>A módszer</i>	7,96	7,98	8,09	8,06	8,12
<i>módosított A módszer</i>	7,98	8,01	7,99	8,23	8,06
<i>B módszer</i>	7,58	7,71	7,85	7,93	7,88
<i>C módszer</i>	7,93	4,78*	7,75	4,41*	4,69*

A diffraktogramok és a belőlük számolt adatok alapján a további vizsgálatok céljaira kiválasztottuk az *A módszerrel* előállított, 3:1 molarányú Ca(II)Fe(III)-LDH-t és a 4:1 molarányú Mg(II)Fe(III)-LDH-t. A döntés azért esett ezekre az anyagokra, mert viszonylag egyszerű módon, reprodukálhatóan előállíthatóak, kevés mellékterméket tartalmazó minták szükségesek későbbi céljainkhoz, a szerves vegyületek interkalálásához.

Minden vizsgált mintánk a kettős hidroxidokra általános jellemző termikus viselkedést mutatott [4]. Először a fizisorbeált víz deszorbeálódott egy viszonylag széles

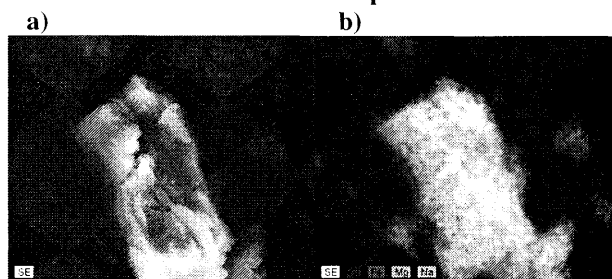
hőmérséklettartományban (373 K – 450 K), majd fokozatosan a rétegekőzi víz (450 K – 630 K), majd a szerkezeti víz (650 K – 750 K) távozott, végül a folyamat a rétegszerkezet összeomlásával zárult (1000 K körül).

2. ábra Az A módszer szerint, N₂ atmoszféra alkalmazásával készített Ca(II)₃Fe(III)-LDH TG és DTG görbéje



A pásztázó elektronmikroszkópos képek a nyert kristályok morfológiáját mutatják meg. A készülékhez csatolt EDX készülék pedig lehetővé teszi mind a minták elemösszetételének meghatározását, mind az elemtérkép elkészítését. A 3. ábrán a Mg(II)₄Fe(III)-LDH elemtérképét mutatom be. Az elemtérkép szerint a Mg(II)- és Fe(III)-ionok szintén nagyjából egyenletes eloszlást mutatnak, ami azt jelzi, hogy valóban kettős hidroxidot sikerült előállítani

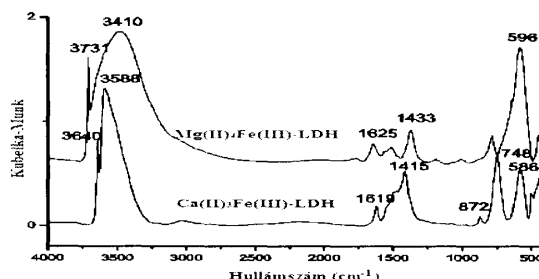
3. ábra A Mg(II)₄Fe(III)-LDH elemtérképe; (a) a minta SEM képe (b) erről a mintáról készült elemtérkép



Az IR spektrumokon jól látható, hogy mindkét réteges kettős hidroxid széles sávval rendelkezik az OH vegyértékrengési tartományban, ami jelentős mennyiségű, hidrogénkötésekkel hálózatba rendezett OH-csoport jelenlétére utal, amelyek a két fémionhoz kötődnek. Ezek a csoportok lehetnek az LDH minták felületén és a rétegek közötti térben egyaránt. Ugyanakkor a nagy hullámszámoknál (Ca(II)₃Fe(III)-LDH: 3640 cm⁻¹, Mg(II)₄Fe(III)-LDH: 3731 cm⁻¹) látható éles sávok monomer hidroxilcsoportok jelenlétét jelzi. Ezek minden bizonnyal izolált, szerkezeti OH-k. Az 1620 cm⁻¹ környéki sávok (Ca(II)₃Fe(III)-LDH: 1619 cm⁻¹, Mg(II)₄Fe(III)-LDH: 1625 cm⁻¹) a rétegekőzi térben lévő vízmolekulák deformációs rezgéseinek tulajdoníthatók. Az 1000 cm⁻¹ alatti sávok a rétegek O–fémion–O egységeinek fém-oxigén vegyértékrengéseikhez rendelhetők..

Figyelemre méltó, hogy a CO_3^{2-} -ion 1360 cm^{-1} -es aszimmetrikus nyújtórezgése [5] hiányzik a spektrumokból, azaz sikerült a karbonácion interkalálódását megakadályozni, így a kapott anyagok rétegek közötti terének módosítására a továbbiakban jó esélyünk nyílik.

4. ábra Az A módszer szerint, N_2 atmoszférában alkalmazásával készített réteges kettős hidroxid minták IR spektrumai



Összefoglalás

Célunk egy általánosan alkalmazható, megfelelő minőségű terméket adó szintézismódszer kidolgozása volt CaFe(III)-LDH , Mg(II)Fe(III)-LDH -k előállítására. A kísérleti munka során változtattam a két- és háromértékű fémion arányát 2:1-től 6:1-ig valamint az együttes lecsapás körülményeit is.

Azt tapasztaltuk, hogy (majdnem) akármilyen szélsőségesen változtattuk a szintézisparamétereket, sikerült több-kevesebb réteges kettős hidroxidot tartalmazó terméket készíteni. A minták minősége azonban nem volt egyforma. A legfontosabb megállapításunk az, hogy mind a Ca(II)Fe(III) - mind a Mg(II)Fe(III) -rendszerekben létezik olyan M(II):Fe(III) arány és szintézismódszer, amely kevés melléktermékkel ad jó kristályosságú, vízben stabilis, különböző anionok interkalációjára alkalmas kettős hidroxidot eredményez.

Irodalomjegyzék:

- [1] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, p. 259 (1984)
- [2] Y. Seida, Y. Nakano, *Wat. Res.* **34**, 1487, (1999).
- [3] P. Sipos, G. Hefter, P. May, *J. Chem. Eng.* **45**, 613 (2000).
- [4] V. Rives in *Layered Double Hydroxides Present and Future* (V. Rives, editor) Nova Science Publisher Inc., New York, 2001, Ch. 4. pp. 115-137.
- [5] J.T. Klopogge, D. Wharton, L. Hickey, R.L. Frost, *Amer. Miner.* **87**, 623 (2002).